

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-320780

(43)Date of publication of application : 08.12.1995

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 06-131422

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 20.05.1994

(72)Inventor : YAMAZAKI MIKIYA
SHOJI YOSHIHIRO
YOSHIMURA SEIJI
NISHIO KOJI
SAITO TOSHIHIKO

(54) SOLID ELECTROLYTIC SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To enhance charge-discharge cycle characteristic by using a polymer solid electrolyte or polymer gelled electrolyte difficult to react with a negative electrode, and making the internal resistance difficult to rise even by the repeat of charge-discharge cycle.

CONSTITUTION: This solid electrolytic secondary battery has a positive electrode, a negative electrode using lithium as an active material, and a polymer solid electrolyte consisting of a composite of an electrolyte salt with a polymer, or a polymer gelled electrolyte obtained by impregnating the polymer with an electrolyte consisting of the electrolyte salt and an aprotic solvent. As the polymer is used a polyamide, polyimidazole, polyimide, polyoxazole, polytetrafluoroethylene, polymelamineformamide, polycarbonate or polypropylene.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 7 - 3 2 0 7 8 0

(43) 公開日 平成 7 年 (1 9 9 5) 1 2 月 8 日

(51) Int. Cl. ⁶
H01M 10/40

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

B

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平 6 - 1 3 1 4 2 2

(22) 出願日 平成 6 年 (1 9 9 4) 5 月 2 0 日

(71) 出願人 0 0 0 0 0 1 8 8 9

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 山崎 幹也

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 小路 良浩

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(72) 発明者 吉村 精司

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松尾 智弘

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 固体電解質二次電池

(57) 【要約】

【構成】正極と、リチウムを活物質とする負極と、電解質塩及び高分子の複合体からなる高分子固体電解質、又は、高分子に電解質塩と非プロトン性溶媒とからなる電解液を含浸させてなる高分子ゲル状電解質とを備える固体電解質二次電池であって、前記高分子が、ポリアミド、ポリイミダゾール、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメラミンホルムアミド、ポリカーボネート又はポリプロピレンである。

【効果】使用せる高分子固体電解質又は高分子ゲル状電解質が負極と反応しにくく、充放電サイクルを繰り返しても内部抵抗が上昇しにくいので、充放電サイクル特性に優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】正極と、リチウムを活物質とする負極と、電解質塩及び高分子の複合体からなる高分子固体電解質とを備える固体電解質二次電池であって、前記高分子が、ポリアミド、ポリイミダゾール、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメラミンホルムアミド、ポリカーボネート又はポリプロピレンであることを特徴とする固体電解質二次電池。

【請求項 2】正極と、リチウムを活物質とする負極と、高分子に電解質塩と非プロトン性溶媒とからなる電解液を含浸させてなる高分子ゲル状電解質とを備える固体電解質二次電池であって、前記高分子が、ポリアミド、ポリイミダゾール、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメラミンホルムアミド、ポリカーボネート又はポリプロピレンであることを特徴とする固体電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【産業上の利用分野】本発明は固体電解質二次電池に係わり、詳しくは充放電サイクル特性に優れた固体電解質二次電池を得ることを目的とした、高分子固体電解質又は高分子ゲル状電解質の改良に関する。

【 0 0 0 2 】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、固体電解質電池が、漏液の心配が無いためにポジションフリーであること、電解液の注液を必要としないために電池の組立が容易であることなどの液体電解質電池には無い利点があることから、注目されている。

【 0 0 0 3 】而して、その電解質としては、 $LiClO_4$ 、 $LiBF_4$ 、等の電解質塩と PEO（ポリエチレンオキシド）とを複合化した高分子固体電解質が提案されている。

【 0 0 0 4 】しかしながら、PEOを用いた高分子固体電解質は、充放電サイクルを繰り返すと、PEOが負極のリチウムと反応し、両者の界面に電子伝導性の無い Li_2O 等の被膜が生成するため、従来提案されている固体電解質二次電池には、充放電サイクル特性が良くないという問題があった。このため、現在実用化されている固体電解質電池は、心臓ペースメーカーの電源用に使用されているリチウム電池（一次電池）のみである。

【 0 0 0 5 】本発明は、上述の問題を解決するべくなされたものであって、その目的とするところは、充放電サイクル特性に優れた実用可能な固体電解質二次電池を提供するにある。

【 0 0 0 6 】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための請求項 1 記載の発明に係る固体電解質電池（以下、「第 1 電池」と称する。）は、正極と、リチウムを活物質とする負極と、電解質塩及び高分子の複合体からなる高分子固体電解質とを備える固体電解質二次電池であっ

て、前記高分子が、ポリアミド、ポリイミダゾール、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメラミンホルムアミド、ポリカーボネート又はポリプロピレンであるものである。

【 0 0 0 7 】また、請求項 2 記載の発明に係る固体電解質電池（以下、「第 2 電池」と称する。）は、正極と、リチウムを活物質とする負極と、高分子に電解質塩と非プロトン性溶媒とからなる電解液を含浸させてなる高分子ゲル状電解質とを備える固体電解質二次電池であって、前記高分子が、ポリアミド、ポリイミダゾール、ポリイミド、ポリオキサゾール、ポリテトラフルオロエチレン、ポリメラミンホルムアミド、ポリカーボネート又はポリプロピレンであるものである。なお、高分子ゲル状電解質を用いた電池は、厳密にはゲル状電解質電池と称すべきかも知れないが、高分子ゲル状電解質は見掛け上固形であるので、本明細書ではこれをも固体電解質電池に含める。また、第 1 電池と第 2 電池とを本発明電池と総称することがある。

【 0 0 0 8 】第 1 電池は、電解質として電解質塩及び高分子の複合体からなる高分子固体電解質を用いた固体電解質電池であり、また第 2 電池は、電解質として高分子に電解質塩と非プロトン性溶媒とからなる電解液を含浸させてなる高分子ゲル状電解質を用いた固体電解質電池である。

【 0 0 0 9 】本発明電池におけるリチウムを活物質とする負極としては、金属リチウム又はリチウムを吸蔵放出可能な、合金、酸化物、炭素材料が例示される。リチウムを吸蔵放出可能な合金としては、リチウム－アルミニウム合金、リチウム－インジウム合金、リチウム－錫合金、リチウム－鉛合金、リチウム－ビスマス合金、リチウム－ガリウム合金、リチウム－亜鉛合金、リチウム－カドミウム合金、リチウム－珪素合金、リチウム－カルシウム合金、リチウム－バリウム合金、リチウム－ストロンチウム合金が、リチウムを吸蔵放出可能な酸化物としては、酸化鉄、酸化錫、酸化ニオブウム、酸化タングステン、酸化チタンが、またリチウムを吸蔵放出可能な炭素材料としては、コークス、黒鉛、有機物焼成体が、それぞれ例示される。

【 0 0 1 0 】本発明電池における正極の活物質は特に制限されず、例えばマンガン、コバルト、ニッケル、バナジウム及びニオブから選ばれた少なくとも 1 種の金属を含有する金属酸化物が挙げられる。

【 0 0 1 1 】本発明電池における電解質塩としては、過塩素酸リチウム ($LiClO_4$)、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム ($LiCF_3SO_3$)、六フッ化リン酸リチウム ($LiPF_6$)、四フッ化ホウ酸リチウム ($LiBF_4$)、六フッ化ヒ酸リチウム ($LiAsF_6$)、六フッ化アンチモン酸リチウム ($LiSbF_6$)、リチウムトリフルオロメタンスルホン酸イミド ($LiN(CF_3SO_2)_2$) が例示される。

3

【0012】第2電池における非プロトン性溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）、プロピレンカーボネート（PC）、ブチレンカーボネート（BC）、γ-ブチロラクトン（γ-BL）、スルホラン（SL）、1, 2-ジメトキシエタン（DME）、1, 2-ジエトキシエタン（DEE）、エトキシメトキシエタン（EMC）、テトラヒドロフラン（THF）、2-メチルテトラヒドロフラン（2M-THF）、1, 3-ジオキソラン（DOXL）、4-メチル-1, 3-ジオキソラン（4M-DOXL）が例示される。

【0013】

【作用】充放電サイクルを繰り返しても内部抵抗が上昇しにくいので、従来の固体電解質電池と比較して、放電容量が低下しにくい。負極と高分子固体電解質又は高分子ゲル状電解質とが反応しにくく、それゆえ両者の界面に電子伝導性の無いLi, O等の被膜が生成しにくいためと推察される。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例に何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0015】（実施例1～8：第1電池）

【正極】正極活物質としての二酸化マンガんと、導電剤としての黒鉛粉末と、PTFE（ポリテトラフルオロエチレン）とを重量比8：1：1で混合して正極合剤を調

4

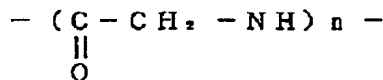
製し、これを円板状に成形し、100°Cで真空乾燥して、正極を作製した。

【0016】【負極】リチウム-アルミニウム合金を用いた。

【0017】【高分子固体電解質】化1～化8に構造式を示す平均分子量6万の各種の高分子93重量部を、アセトニトリルに溶かして溶液を調製し、この溶液にLiClO₄ 7重量部を加えて混合し、これをステンレス製のシャーレ上にキャストし、減圧乾燥してアセトニトリルを除去した後、100°Cで加熱乾燥して、高分子固体電解質を作製した。

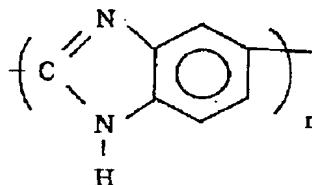
【0018】

【化1】



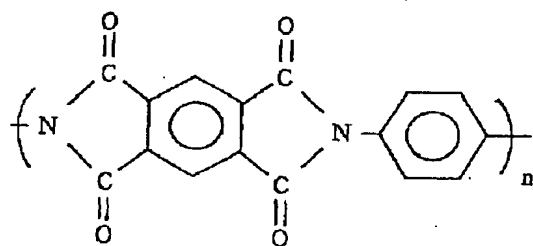
【0019】

【化2】



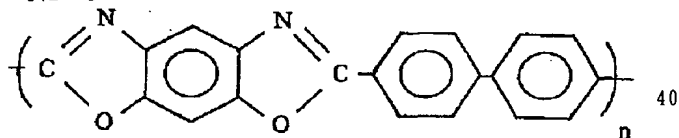
【0020】

【化3】



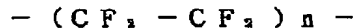
【0021】

【化4】



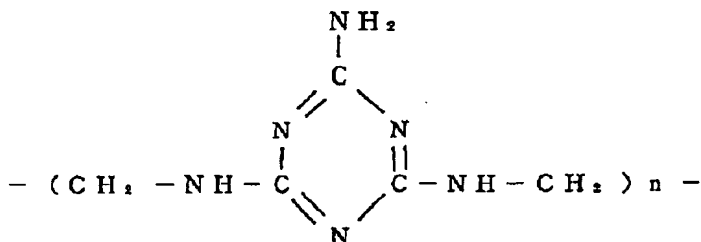
【0022】

【化5】



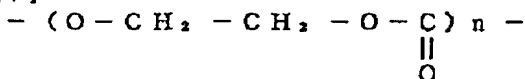
【0023】

【化6】



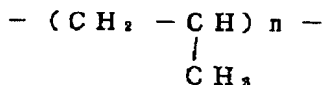
【0024】

【化7】



【0025】

【化8】



【0026】〔固体電解質電池〕上記の正極、負極及び各高分子固体電解質を用いて、順に、扁平型の固体電解質電池A1～A8（第1電池；理論容量：30mAh/g－電池重量；電池寸法：直径20mm、厚さ1.6mm）を組み立てた。

【0027】（実施例9～16：第2電池）ポリアミドフィルム、ポリイミダゾールフィルム、ポリイミドフィルム、ポリオキサゾールフィルム、ポリテトラフルオロエチレンフィルム、ポリメラミンホルムアミドフィルム、ポリカーボネートフィルム又はポリプロピレンフィルムを、プロピレンカーボネートにLiClO₄を1モル／リットル溶かした溶液（電解液）に浸漬して膨潤させ、高分子ゲル状電解質を作製した。なお、含浸せる電解液と各フィルムとの重量比は全て4：1とした。次いで、これらの高分子ゲル状電解質を用いたこと以外は実施例1～8と同様にして、固体電解質電池A9～A16（第2電池）を組み立てた。

【0028】（比較例1）平均分子量約6万のポリエチレンオキシド〔－(CH₂－CH₂－O)－〕93重量部を、アセトニトリルに溶かして溶液を調製し、この溶液にLiClO₄ 7重量部を加え、これをステンレス製のシャーレ上にキャストし、減圧乾燥してアセトニ

10 リルを除去した後、100℃で加熱乾燥して、高分子固体電解質を作製した。この高分子固体電解質を用いたこと以外は実施例1～8と同様にして、固体電解質電池B1を組み立てた。

【0029】（比較例2～4）LiClO₄を、エチレンカーボネートと1，2－ジメトキシエタンとの体積比3：2の混合溶媒（比較例2）、エチレンカーボネートとテトラヒドロフランとの体積比3：2の混合溶媒（比較例3）又はエチレンカーボネートと1，2－ジメトキシエタンとテトラヒドロフランとの体積比3：1：1の混合溶媒（比較例4）に1モル／リットル溶かした溶液を電解液として用いて、順に液体電解質電池B2～B4を組み立てた。セパレータとしては、ポリプロピレン製の不織布を用いた。

【0030】（比較例5）ポリエチレンフィルムを、プロピレンカーボネートにLiClO₄を1モル／リットル溶かした溶液（電解液）に浸漬して膨潤させ、高分子ゲル状電解質を作製した。なお、含浸せる電解液とポリエチレンフィルムとの重量比は全て4：1とした。次いで、この高分子ゲル状電解質を用いたこと以外は実施例1～8と同様にして、固体電解質電池B5を組み立てた。

【0031】〈分解電流〉各電解質と、作用極としての白金電極と、対極及び参照極としてのリチウム電極とを用いて、試験セルを組み立て、次いで白金電極の電位を0V対参照極（Li/Li'）に設定したときの還元電流（分解電流μA/cm²）を測定して、各電解質の分解性の難易を調べた。分解電流が大きいほど、電解質が分解し易いことを表す。結果を表1及び表2に示す。

【0032】

40 【表1】

電池	高分子 又は溶媒	電解質 塩	分解電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	50サイクル目の放電容量 ($\text{mA h}/\text{g}$)
A 1	ポリアミド	LiClO_4	6. 3	2 0
A 2	ポリイミダゾール	LiClO_4	3. 5	2 2
A 3	ポリイミド	LiClO_4	5. 2	1 8
A 4	ポリオキサゾール	LiClO_4	4. 8	2 0
A 5	ポリテトラフルオロエチレン	LiClO_4	6. 0	1 9
A 6	ポリメラミンホルムアミド	LiClO_4	5. 7	2 3
A 7	ポリカーボネート	LiClO_4	4. 3	1 8
A 8	ポリプロピレン	LiClO_4	5. 5	2 0
B 1	ポリエチレンオキシド	LiClO_4	1 5. 2	1 0
B 2	エチレンカーボネート +1,2-ジメトキシエタン	LiClO_4	2 0. 4	1 0
B 3	エチレンカーボネート +テトラヒドロフラン	LiClO_4	2 1. 4	8
B 4	エチレンカーボネート+1,2- ジメトキシエタン+テトラヒ ドロフラン	LiClO_4	2 3. 2	7

【 0 0 3 3 】

【 表 2 】

電池	高分子	電解液	分解電流 ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	50サイクル目の放電容量 ($\text{mA h}/\text{g}$)
A 9	ポリアミド	LiClO_4+PC	6. 8	2 4
A 10	ポリイミダゾール	LiClO_4+PC	4. 0	2 5
A 11	ポリイミド	LiClO_4+PC	5. 5	2 4
A 12	ポリオキサゾール	LiClO_4+PC	6. 0	2 2
A 13	ポリテトラフルオロエチレン	LiClO_4+PC	5. 5	2 3
A 14	ポリメラミンホルムアミド	LiClO_4+PC	7. 0	2 2
A 15	ポリカーボネート	LiClO_4+PC	6. 0	2 4
A 16	ポリプロピレン	LiClO_4+PC	4. 8	2 1
B 5	ポリエチレンオキシド	LiClO_4+PC	1 8. 2	1 1

【 0 0 3 4 】 表 1 より、実施例 1 ～ 8 で作製した高分子固体電解質は、比較例 2 ～ 4 で作製した液体電解質はもとより、比較例 1 で作製した従来の高分子固体電解質と比較して、分解電流が小さいことから、分解しにくいことが分かる。また、表 2 より、実施例 9 ～ 1 6 で作製した高分子ゲル状電解質は、比較例 5 で作製した従来の高分子ゲル状電解質と比較して、分解電流が小さいことから、分解しにくいことが分かる。

【 0 0 3 5 】 〈 5 0 サイクル目の放電容量 〉 各電池について、室温 (2 5 ° C) 下にて、0. 5 mA/cm^2 で 3. 2 0 V まで充電した後、0. 5 mA/cm^2 で 2. 0 0 V まで放電する工程を 1 サイクルとする充放電サイクル試験を行い、5 0 サイクル目の放電容量を求めた。

結果を先の表 1 及び表 2 に示す。

【 0 0 3 6 】 表 1 及び表 2 より、分解電流が小さい高分子固体電解質又は高分子ゲル状電解質を用いた固体電解質電池 A 1 ～ A 1 6 (本発明電池) は、分解電流が大きい高分子固体電解質、液体電解質又は高分子ゲル状電解質を用いた電池 B 1 ～ B 5 (比較電池) に比し、5 0 サイクル目の放電容量が大きく、充放電サイクル特性に優れていることが分かる。

【 0 0 3 7 】

【 発明の効果 】 使用せる高分子固体電解質又は高分子ゲル状電解質が負極と反応しにくく、充放電サイクルを繰り返しても内部抵抗が上昇しにくいので、充放電サイクル特性に優れる。

フロントページの続き

(72)発明者 西尾 晃治

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内

(72)発明者 斎藤 俊彦

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三

洋電機株式会社内